

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2001年2月22日 (22.02.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/13444 A1

(51) 国際特許分類: H01M 4/02

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/05396

(22) 国際出願日: 2000年8月11日 (11.08.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願平11/262502 1999年8月12日 (12.08.1999) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日清紡績株式会社 (NISSHINBO INDUSTRIES, INC.) [JP/JP];

〒103-8650 東京都中央区日本橋人形町二丁目31番11号 Tokyo (JP). 伊藤忠商事株式会社 (ITOCHU CORPORATION) [JP/JP]; 〒541-8577 大阪府大阪市中央区久太郎町四丁目1番3号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

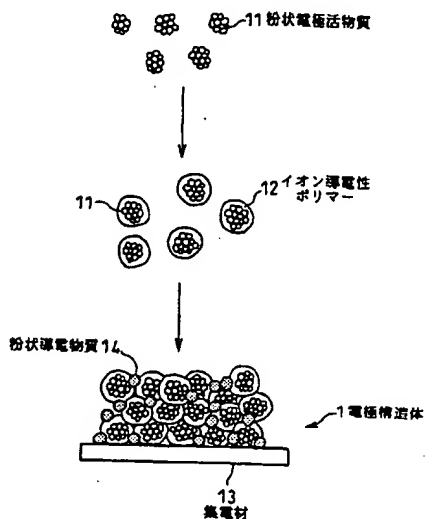
(75) 発明者/出願人(米国についてののみ): 佐藤貴哉 (SATO, Takaya) [JP/JP]; 〒267-0056 千葉県千葉市緑区大野台一丁目2番3号 日清紡績株式会社 研究開発センター内 Chiba (JP). 清水達夫 (SHIMIZU, Tatsuo) [JP/JP]; 〒102-0094 東京都千代田区紀尾井町4-13 シーアイテックノセールス株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 弁理士 山口朔生, 外(YAMAGUCHI, Sakuo et al.); 〒101-0032 東京都千代田区岩本町2-15-10 ニュー山本ビル3F Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: ELECTRODE STRUCTURE, ELECTRIC COMPONENT AND PRODUCTION METHODS

(54) 発明の名称: 電極構造体、電気部品及び製造方法



(57) Abstract: An electrode structure (1) which provides high-safety electrodes, secondary batteries and electric-double-layer capacitors, or electrolyte-free secondary batteries and electric-double-layer capacitors, and which is formed by bonding powdery electrode substance deposited with ion conductive polymer (12) to a collector material; a secondary battery and an electric-double-layer capacitor; and production methods therefor.

(57) 要約:

- 11... POWDERY ELECTRODE ACTIVE SUBSTANCE
 12... ION CONDUCTIVE POLYMER
 14... POWDERY CONDUCTIVE SUBSTANCE
 1... ELECTRODE STRUCTURE
 13... COLLECTOR MATERIAL

安全性の高い電極や2次電池や電気二重層キャパシタ、又は電解液を使用しない2次電池や電気二重層キャパシタを提供することを目的とした、イオン導電性ポリマー12で被着した粉状電極物質を集電材に付着した電極構造体1、及びそれらを使用した2次電池や電気二重層キャパシタ、及びそれらの製造方法。

WO 01/13444 A1



(81) 指定国 (国内): AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

電極構造体、電気部品及び製造方法

技術分野

本発明は、イオン導電性のポリマーを使用した電極構造体、及び1次及び2次電池及び電気二重層キャパシタなどの電気部品に関するものである。

背景技術

従来、リチウムイオン電池において、正電極hは、図13のように、 LiCoO_2 の粉状電極活物質a、粉状導電性カーボンb、バインダーポリマーcと溶媒dの混合物eをミキシングし、スラリー化して集電材fに塗布して、合剤膜gを形成して作製している。なお、図13の合剤膜gは、集電材f上の混合物eの一部拡大図である。

また、負電極iは、図14のように、粉状グラファイトの粉状電極活物質a、バインダーポリマーcと溶媒dの混合物eをミキシングし、スラリー化して集電材fに塗布して、乾燥して、合剤膜gを形成して作製している。

リチウム2次電池自体は、図15のように、正電極hと負電極iの間に液体の電解液jを入れ、電解液jの中にセパレーターkを配置する。

リチウム2次電池は、一般に、電極活物質aやバインダーcなどを有機溶剤に分散させた塗料を金属箔などからなる集電材fに塗布し、乾燥して、合剤膜gを形成して成るシート状電極を、セパレーターkと共に渦巻状に巻回して渦巻状電極体を作製し、その渦巻状電極体を電池ケース内に挿入し、有機溶媒系の電解液jを注入し、封口して作製する。この電池は、単位容量当たりのエネルギー密度や単位重量当たりのエネルギー密度が高い特徴を有している。

しかしながら、上記合剤膜g中に含有されている電極活物質aは、充放電時、合剤膜g中の空隙に浸透した電解液jを通してリチウムイオンのドーブ・アンドーブを行うので、電極活物質aの粒子をバインダーポリマーcが被覆してしまうと、リチウムイオンの電極活物質aへの透過が阻害され、電池特性が低下する。

即ち、一般的に用いられているバインダーポリマーcがイオン導電性を有しないためである。このようなバインダーポリマーcとしては、ポリフッ化ビニリデンの

他、ポリテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体などのフッ素系樹脂、その他には、スチレンブタジエンゴムのラテックス、カルボキシ変性スチレンブタジエンゴムのラテックスなどが挙げられる。

また、バインダーポリマー c で覆われた電極活物質粒子 a の表面に微細な隙間が存在していても、その中に十分な量の電解液 j が侵入できないため、リチウムイオンの透過が阻害されて電池特性が低下する。

そこで、添加するバインダーポリマー c の量を少なくして、電極活物質 a の粒子表面の隙間を増やそうとすると、合剤膜 g の強度が低下して、電池の充放電を繰り返すうちに、電極活物質 a や電子伝導助剤などと集電材 f との間の密着性が次第に低下して、今度は電子伝導性の低下によって電池特性が低下する。

その解決手段として、特開平 10-106540 号にバインダーポリマー c を網目状に形成する方法が開示されている。電極活物質 a をバインダーポリマー c で網目状に付着したとしても、用いたバインダーポリマー c は、イオン導電性のないポリマーであるから、バインダーポリマー c の中をイオンは透過、移動できない。従って、この場合も、従来の電極と同様に、リチウムイオンの電極活物質 a への透過を阻害している。その結果、電池の特性が低下する。

また、本発明者は、USP 5,641,590 (特開平 9-50824 号公報)において、従来のイオン導電性のないバインダーポリマー c の代わりに、イオン導電性ポリマーを電極中に添加して、電極を作製する方法を開示している。しかし、この場合、イオン導電性ポリマー自体の接着力が弱い点と、合剤膜 g を作製する場合に、ただ単に電極活物質 a に添加しているのみであるため、十分な性能の電池を作製するに至っていない。

また、電池は、各種の電気製品に使用され、火災などの安全基準が厳しく求められ、リチウムイオン電池の場合、 LiCoO_2 を高温に加熱すると酸素を発生するため、ショートなどで大電流が流れると、爆発や発火する恐れがあり、安全性が強く求められている。

発明の開示

- (a) 本発明の課題は、効率の良い電極を提供することにある。
- (b) 本発明の課題は、また、安全性の高い電極を提供することにある。
- (c) 本発明の課題は、また、安全性の高い 2 次電池を提供することにある。

(d) さらに、本発明の課題は、また、安全性の高い電気二重層キャパシタを提供することにある。

(e) さらに、本発明の課題は、電解液を使用しない2次電池を提供することにある。

(f) さらに、本発明の課題は、電解液を使用しない電気二重層キャパシタを提供することにある。

本発明は以下に関する。

本発明は、イオンが電極間を移動する電気部品の電極構造体において、イオン導電性ポリマーで被着した粉状電極活物質又は粉状高表面積材料を集電材に付着したことを特徴とする電極構造体、又は、

イオン導電性ポリマーで被着した粉状電極活物質を付着した集電材からなる正電極構造体と負電極構造体と、正電極構造体と負電極構造体の間に配置されたイオン導電性物質とを備えた2次電池、又は、

イオンが電極間を移動する電気部品の電極構造体の製造方法において、少なくともイオン導電性ポリマー或いはイオン導電性ポリマー原料と、粉状電極活物質又は粉状高表面積材料との混合物を押圧摺動して、粉状電極活物質又は粉状高表面積材料をイオン導電性ポリマーで被着し、集電材に塗布して形成することを特徴とする電極構造体の製造方法、又は、

イオンが電極間を移動する2次電池の製造方法において、少なくともイオン導電性ポリマーと粉状電極活物質とを押圧摺動して、粉状電極活物質をイオン導電性ポリマーで被着し、集電材に塗布した正電極構造体と負電極構造体の間にイオン導電性物質を配置することを特徴とする2次電池の製造方法、又は、

イオン導電性ポリマーで被着した粉状高表面積材料を付着した集電材からなる電極構造体と、電極構造体の間に配置されたイオン導電性物質とを備えた電気二重層キャパシタにある。

図面の簡単な説明

図1は、イオンを供給する電極活物質を有する電極構造体の作製図である。

図2は、イオンとの間で電気を移動する導電物質を有する電極構造体の作製図である。

- 図3は、2次電池の模式図である。
- 図4は、押圧摺動混練装置の説明図である。
- 図5は、容器の底面が平面状の押圧摺動混練装置の構成図である。
- 図6は、押圧摺動混練装置の他の構成図である。
- 図7は、押圧摺動混練装置の正面図である。
- 図8は、押圧摺動混練装置の側面図である。
- 図9は、密着装置の説明図である。
- 図10は、何も処理していない LiCoO_2 の電子顕微鏡の写真の図である。
- 図11は、実施例3で得られた正電極構造体の電子顕微鏡の写真の図である。
- 図12は、実施例3で得られた正電極構造体の2次電子画像の写真の図である。
- 図13は、従来の2次電池の正電極の電極構造体の作製図である。
- 図14は、従来の2次電池の負電極の電極構造体の作製図である。
- 図15は、従来の2次電池の模式図である。

以下、図面を用いて本発明の実施の形態を説明する。

(a) 電気部品

イオンが電極間を移動する電気部品は、電極となる電極構造体間にイオン導電性物質を配置し、イオン導電性物質内にイオンが移動して電極間に電気が流れるものであり、例えば、一次電池、2次電池、電気二重層キャパシタなどがある。

電池は、正電極構造体と負電極構造体の2種類の電極構造体の間にイオン導電性物質を配置してあり、イオン（プロトン（水素の陽イオン）を含む）が一方の電極構造体から他方の電極構造体に移動して、蓄積されるものである。また、電気二重層キャパシタは、一对の電極構造体の間にイオン導電性物質を配置してあり、電極構造体中の高表面積材料とイオン導電性物質の電解質との間で電気二重層が形成されるものである。

(b) 電極構造体

電極構造体は、この電気部品の電極に使用するものであり、イオンとの間で電気の受け渡しができるもの、又はイオンを引きつけることができるものである。そのため、電極構造体は、イオン導電性ポリマーで被着した粉状電極物質を集電材に付着した構造を有している。電極構造体は、例えば電池に使用する粉状電極活物質、

又は電気二重層キャパシタに使用する表面積の大きい粉状高表面積材料を集電材に付着した構造を有している。

図1では、粉状電極物質である粉状電極活物質11が LiCoO_2 のように結合粒からなる粒子の形状を有し、イオン導電性ポリマー12で被着し、集電材13に付着して得られる電極構造体1の作製過程を示しており、又、図2では、粉状電極物質である粉状電極活物質11がグラファイトやハードカーボンなどのような形状を有し、イオン導電性ポリマー12で被着し、集電材13に付着して得られる電極構造体1の作製過程を示している。又、粉状電極物質である活性炭などの粉状高表面積材料をイオン導電性ポリマーで被着し、集電材に付着して電気二重層キャパシタの電極構造体を作成する。

図1では、粉状電極活物質11の電気伝導性が低い場合を示しており、粉状導電物質14を混合することにより粉状電極活物質間、及び、粉状電極活物質11と集電材13間で電気伝導性を高め、集電効率を良くしている。なお、粉状導電物質14は、イオン導電性ポリマーで被着されていても、されていなくても良い。

被着するとは、イオン導電性ポリマー12と粉状電極物質、即ち粉状電極活物質11全表面又は粉状高表面積材料全表面との間でイオンが十分に移動できるように接している状態である。また、イオン導電性ポリマー12が粉状電極活物質11又は粉状高表面積材料の表面に被着して、イオン導電性ポリマー12で覆うことである。粉状電極活物質11は粒子が細かいほど活性となるが、イオン導電性ポリマー12で被着することにより活性を抑え、安定にすることができる。

被着したイオン導電性ポリマー12の層は厚いと、導電率が小さくなり、集電効率が悪くなるので薄く形成するとよい。

なお、粉状電極活物質11や粉状導電物質14や粉状高表面積材料などの粉状とは、細かい粒状の物質を言う。場合によっては、細かい粒状の物質が多数集合した状態を言う。

(c) 粉状電極活物質

粉状電極活物質は、イオンを挿入離脱可能な材料や π 共役導電性高分子材料などが使用できる。

例えば、非水電解液電池の正電極として使用する電極活物質としては特に限定するものではないが、充電可能な2次電池の場合、リチウムイオンを挿入離脱可能な

カルコゲン化合物若しくはリチウムを含む複合カルコゲン化合物を用いると良い。

上記カルコゲン化合物としては、 FeS_2 、 TiS_2 、 MoS_2 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 MnO_2 などが挙げられる。上記リチウムを含む複合カルコゲン化合物としては、 LiCoO_2 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ （但し、Mは、遷移金属若しくはAlから選ばれる少なくとも1種類以上の金属元素を表し、好ましくはCo、Mn、Ti、Cr、V、Alから選ばれる少なくとも1種類以上の金属元素を表し、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.5 \leq y \leq 1.0$ である。）で表せるリチウム複合酸化物、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 などが挙げられる。これらは、リチウム、コバルト、ニッケル、マンガンの酸化物、塩類、若しくは水酸化物を出発原料とし、これら出発原料を組成に応じて混合し、酸素雰囲気下 $600^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ の温度範囲で焼成することにより得られるものである。

また、非水電解液電池の負電極として使用する電極活物質としては特に限定するものではないが、リチウムイオンを挿入離脱可能な材料を用いればよく、リチウム金属、リチウム合金（リチウムとアルミニウム、鉛、インジウムなどとの合金）、炭素質材料などを用いることができる。

また、 π 共役導電性高分子材料としては、ポリアセチレン類、ポリアニリン類、ポリピロール類、ポリチオフェン類、ポリ- p （パラ）-フェニレン類、ポリカルバゾール類、ポリアセン類、硫黄ポリマー類などが挙げられる。

特に、非水電解液1次電池においては、負電極にリチウム金属を用いると大きな電池容量を得ることができる。

また、非水電解液2次電池においては、負電極にリチウムを挿入離脱可能な炭素材料を用いると、優れたサイクル寿命を得ることができる。炭素材料としては、特に限定するものではないが、熱分解炭素類、コークス類（ピッチコーク、ニードルコークス、石油コークスなど）、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体（フェノール樹脂、フラン樹脂などを適当な温度で焼成して炭化したもの）、炭素繊維、活性炭などが挙げられる。

(d) 表面積の大きな粉状電極物質

表面積の大きな粉状電極物質は、多くのイオンを表面に引きつけることができる粉状高表面積材料である。粉状高表面積材料としては、比表面積が $500\text{m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $1000\text{m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $1500\text{m}^2/\text{g} \sim 3000$

$0 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、かつ平均粒子径が $30 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $5 \sim 30 \mu\text{m}$ の炭素材料が好適に用いられる。比表面積及び平均粒子径が上記範囲を外れると静電容量が大きく、かつ低抵抗の電気二重層キャパシタを得ることが困難になる場合がある。

このような粉状高表面積材料としては、特に炭素材料を水蒸気賦活処理法、熔融 KOH 賦活処理法などにより賦活化した活性炭素が好適である。活性炭素としては、例えばやしがら系活性炭、フェノール系活性炭、石油コークス系活性炭、ポリアセンなどが挙げられ、これらの 1 種を単独で又は 2 種以上を組み合わせ用いることができる。中でも、大きな静電容量を実現する上でフェノール系活性炭、石油コークス系活性炭、ポリアセンが好ましい。

(e) 粉状導電物質

粉状導電物質は、電極構造体の導電性を高めるものであり、特に限定するものではないが、金属粉末、炭素粉末などが用いられる。特に、炭素粉末においては、カーボンプラックなどの熱分解炭素、及びその黒鉛化品、人造及び天然の鱗片状黒鉛粉、炭素繊維とその黒鉛化品などが好適である。また、これらの炭素粉末の混合品も用いられる。

(f) イオン導電性ポリマー

イオン導電性ポリマーは、以下に挙げる少なくともリチウム塩を 0.1 M (モル/l) 以上の濃度で溶解することができ、且つ、 0.1 M 以上の濃度のリチウム塩を溶解したポリマーが室温で 10^{-8} S (ジーメンズ) / cm の電気伝導性を示すポリマーである。なお、特に好ましくは、イオン導電性ポリマーは、少なくともリチウム塩を $0.8 \text{ M} \sim 1.5 \text{ M}$ の濃度と溶解し、室温で $10^{-3} \text{ S} / \text{cm} \sim 10^{-5} \text{ S} / \text{cm}$ の電気伝導性を示すものである。

リチウム塩とは、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 CF_3CO_2^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ などをアニオンとするリチウム塩のいずれか 1 種以上を使用する。

イオン導電性ポリマー原料は、外部からエネルギーを付与して重合、架橋などによりイオン導電性ポリマーとなるものである。エネルギーとは、熱、紫外線、光、電子線などである。

(g) 集電材

集電材は、電気を通しやすい物質であればよく、電気部品に応じて、形状や材料が選ばれ、一例としてアルミや銅などの導電物質を板状、箔又はメッシュ状に形成される。

板状体や箔の集電材の場合、電気部品の構造に応じて片面又は両面が使用され、片面又は両面に粉状電極活物質が付着される。

(h) 2次電池

2次電池は、2種類の電極構造体1の間にイオン導電性物質を配置したものである。2次電池は、例えば図3(A)のように、正電極の電極構造体101と負電極の電極構造体102の間に、電解液14などの液体を入れ、その間にセパレータ15を配置して形成される。又は、図3(B)のように、正電極の電極構造体101と負電極の電極構造体102の間に、イオン導電性ポリマー16などの固体状の電解物質を配置して形成される。

(i) 電気二重層キャパシタ

電気二重層キャパシタは、粉状高表面積材料で形成された電極構造体を1対の電極とし、これらの間に電解物質を配置した構成となる。

以下、電極構造体の製造方法を説明する。

(a) 電極構造体の製造方法

電極構造体の製造方法は、粉状電極物質として粉状電極活物質を例にとると、粉状電極活物質11の表面に極めて薄い厚みのイオン導電性ポリマー又はイオン導電性ポリマー原料を被着させる。次に、溶媒を添加して液状化しペースト状にして、集電材に塗布乾燥し、溶媒を蒸発させる。又は、初めから溶媒を添加してイオン導電性ポリマー又はイオン導電性ポリマー原料の被着と共にペースト状にしてもよい。粉状電極物質として粉状高表面積材料を使用する場合も、粉状電極活物質と同様にして電極構造体が製造される。

この際、イオン導電性ポリマー又はイオン導電性ポリマー原料を微量にして、粉状電極活物質の粒子の表面をイオン導電性ポリマーで被着し、空隙ができず、粉状

物質の相互の間隙を小さくするようにする。

イオン導電性ポリマー又はイオン導電性ポリマー原料を粉状電極活物質に被着するには、イオン導電性ポリマー又はイオン導電性ポリマー原料と粉状電極活物質とを相互に押圧摺動して、押圧摺動物を得る。

(b) 押圧摺動

押圧摺動とは、イオン導電性ポリマー 12 又はイオン導電性ポリマー 12 の原料と粉状物質 11 の混合物 10 を相互に押しつけながら摺動する（ずらせる）動作である。混合物に外力を与え、混合物を相互に密着させ、粒子が回転し、これらが繰り返されて、押圧摺動物が得られる。

(c) 押圧摺動混練装置

押圧摺動混練装置は、例えば図 4 に示す。イオン導電性ポリマー 12 又はその原料と粉状物質 11 の混合物 10、又はその混合物と溶媒などを入れた混合物 10 を容器 21 に入れ、主ブレード 22 を回転する。容器 21 の底 211 と主ブレード 22 の底面とは間隙を有し、主ブレード 22 を回転することにより、混合物 10 の一部は、容器の底 211 と主ブレード 22 の間に入り、押圧摺動され、練り混ぜられる。これを繰り返してイオン導電性ポリマー 12 又はその原料を粉状物質 11 に被着させる。

押圧摺動混練装置 2 は、必要に応じて、ディスパーブレード 23 を容器 21 内に備え、ディスパーブレード 23 を高速回転して、押圧摺動された混合物 10 を分散する。

(d) 容器

容器 21 は、混合物 10 を押圧摺動して、攪拌するための混合物 10 を入れるものである。容器 21 の底面は、混合物 10 を押圧摺動できればよく、図 4 のように傾斜したり、又は図 5 のように平面でもよい。例えば傾斜している場合、一部が低い低部 2111 を有し、低部 2111 から周辺部に従って高くなる傾斜を有している。例えば、中央部が低く、周辺に従って上昇する勾配を有している。例えば摺鉢状の底 211 を形成し、その低部 2111 の角度は、例えば 120 度とする。容器の底 211 は、耐摩耗性を持ち、例えば、SUS を用い、タングステンやカーバイ

ドで溶射して形成される。なお、底面にこのような低部 2 1 1 1 を複数個形成しても良い。

(e) 主ブレード

主ブレード 2 2 は、容器 2 1 の底面に対して共働して、混合物を押圧摺動し、攪拌するものである。主ブレードの形状は、種々あり、例えば、図 5 又は図 6 (B) ではディスク状、又は板状にし、図 6 (A) では幅広のワイドブレードにして、容器底面と対向配置されるブレードとの対向面積を広く取り、押圧摺動の効率を高めることができる。また、容器側面に付着する混合物を取り除くと、攪拌効率を高めることができる。主ブレードをディスク状にした場合、主ブレードに、例えば図 5 (B) のように孔 2 2 4 を設け、又は例えば図 6 (B) のように切り欠き 2 2 5 を設ける。この孔 2 2 4 又は切り欠き 2 2 5 により混合物が主ブレードの底と容器の底面の間隙に供給される。

容器側面に付着する混合物を取り除くと、混合物の循環が良くなり攪拌効率を高めることができる。そのために、例えば図 5 又は図 6 のように、主ブレードの端又は外周に容器側面と対向する位置にかき取り部材、例えばスクレーパー 2 2 3 を取り付ける。スクレーパー 2 2 3 は、主ブレードと共に回転して、容器側面付近の混合物をかき取り、混合物を容器底面とブレード面の間隙に移送でき、効率よく押圧摺動を行うことができる。なお、かき取り部材は、容器側面に付着する混合物を取り除ければ良く、主ブレードとは離間して独立に動作する構成にしても良い。

主ブレード 2 2 は、例えば図 4 (B) のように、容器 2 1 の低部 2 1 1 1 に対応した位置に軸が取り付けられ、容器の底面が傾斜している場合、低部 2 1 1 1 から容器の底に沿って上向きに曲げられる。主ブレード 2 2 の刃の本数は、図 4 (B) のように、中央部から 2 枚取り付けられたものでも、それより多く、10 枚以上のものでもよく、混合物の量や種類に応じて決められる。又は、本数の代わりに、底部を幅広く形成したワイドブレードでも良い。これにより、押圧摺動の作用が行われる面積を多く取ることができ、効率よく押圧摺動をできる。

主ブレードは、主モータ 2 2 2 で回転される。回転方法は、反転自在にするとより、より複雑な押圧摺動制御を行うことができる。主ブレードの回転に伴って混合物が供廻り流動を起こすことがある。そこで、回転の途中で主ブレードを反転して供廻りを防止する。例えば、正回転を 10 秒間行い、停止し、次に、逆回転を 10

秒間行い、これを繰り返して押圧摺動制御を行う。この正逆の反転制御を約30分行った場合と、同一方向に約3時間の回転を行った場合と、押圧摺動についてほぼ同等の効果が得られた。回転方法は、他にも種々あり、例えば常時回転角速度をサインカーブなどのように適宜変化させてもよい。主ブレードの回転速度、即ち回転数は、押圧摺動に際しては、低速であり、例えば120RPM以下とする。

容器21の底面と主ブレード22の底面の間隙は混合物の押圧摺動が行える程度に狭くしてあり、その間隙は、例えば15mm以下とする。この間隙距離は、押圧摺動混練装置2の容量や主ブレードの形状などに依存する。

図4の主ブレード22の形状の場合、主ブレード22の進行方向（押圧摺動方向）の面は、容器21の底面に対する押圧角 θ が鋭角を成すように形成される。例えば図4（C）のように、主ブレード22の断面が逆台形の場合、押圧角は3度～70度とする。また、主ブレード22の断面は、図4（D）のように、円形、丸いコーナ形状などでも良い。主ブレードの材質は、耐摩耗性を有し、例えば、SUSを用い、タングステンやカーバイドで溶射して形成される。

主ブレード22の進行方向（押圧摺動方向）と反対の方向の面を、例えば底面に対してほぼ直交し、又は鈍角に形成すると、主軸221を逆回転することにより、混合物10を主軸221の周りに集めることができる。

なお、底面に複数の低部2111が有れば、主ブレード22の中心部もその個数に対応した低部の位置に配置される。

(f) ディスパーブレード

ディスパーブレード23は、主ブレード22で押圧摺動された混合物10を分散するものである。ディスパーブレード23は、混合物10を分散できる位置に配置され、1000～4000回/分のように高速で回転する。高速で回転することにより、粉状物質11の粒子の表面に被着したイオン導電性ポリマー12やその原料を粉状物質全体に均一に分散する。主ブレードの軸221の周りには、特に固練りの時や低粘土分散時、混合物が付着して不均質な混練になり易い。そこで、ディスパーブレード23を主ブレードの軸221に配置し、乾燥状態の混合時から、回転しておくことにより軸221の周りの付着を防止できる。

(g) 押圧摺動混練装置の動作説明

図7及び図8の押圧摺動混練装置を用いて説明する。なお、押圧摺動混練装置は、支持台24に支持され、ハンドル241で容器21を昇降でき、制御盤25で制御される。

まず、粉状物質11（添加剤を含む）は、計量後、粉状物質投入口34から投入される。この際、自動化されたシステムにおいては、粉状物質投入口34の上方に計量用ホッパ等を設けてストレージと計量を行って投入指令で粉状物質投入口のバルブ341を自動開放する。同時に粉の投入による容器内圧上昇による計量誤差解消のため、呼吸用フィルター322付きの排気口32だけ開けて空気のみ排気する。

次にイオン導電性ポリマー又はその原料の投入口33のバルブ331を開いて、粉状物質と同様に手計量又は自動計量して容器21に投入し、粉状物質とイオン導電性ポリマー又はその原料の投入を終了後、投入バルブ331、341を閉じる。この時、既に粉状物質とイオン導電性ポリマー又はその原料のウェットを促進する為に容器のジャケット213に30℃温水を循環し容器を粉状物質投入前から昇温しておく、ウェットニングの効率が良くなる。但し、浸透補助溶媒を使用する時は常温処理をする。

次に、主モータ222を10RPM程度で低速回転させ、容器21の底面と主ブレード22の間でイオン導電性ポリマー又はその原料と、粉状物質などの混合物10は押圧摺動され、粉状物質に対し次第にイオン導電性ポリマー又はその原料が浸透し始める。この時、混合物10は押圧摺動されたものが主ブレード22の先端の容器に沿って上昇し、容器中央部の上方から混合物10が下降して来て、容器内で巡回循環運動が全周にわたって行われる。この繰り返しは規則的に行われて、全体が均一に押圧摺動される。この繰り返しを約1時間続けた後に、主軸221の回転速度を60RPMに自動又は手動で上昇させ、混合物10のウェットニングがほぼ表面積の半分程度に達した頃、ほぼ1時間を見計らって脱気口35の真空ポンプ353を運転し、脱気バルブ351を開とし、フィルタ352を介して脱気する。すなわち脱気をしながら主ブレード22は混合物10を押圧摺動し、粉状物質に対するイオン導電性ポリマー又はその原料のウェットニングと浸透分散が促進される。ここでイオン導電性ポリマー又はその原料に粉状物質に対する分散促進用の低沸点溶媒を添加した場合には、連続的に高真空のプロアで吸引脱気するとイオン導電性ポリマー又はその原料の濃度・粘度が高まり、分散が進みにくくなるので注意を

要する。

脱気運転約 1 時間後の浸透分散がほぼ 70% に達した頃、今度はディスパーブレードを 2800 RPM で回転し、分散の促進を計る。

(h) 集電材への塗布

押圧摺動されペースト状になった押圧摺動物は、集電材の表面に薄く塗布される。塗布した後、溶媒は飛び出し、乾燥し、電極構造体を得られる。押圧摺動物を集電材に塗布する装置は、ドクターナイフアプリケーションタなどがある。

塗布した押圧摺動物を集電材に押しつけて更に密着させると良い。密着するには、例えば、図 9 のような密着装置 4 で行う。圧力ローラ 41 の間に押圧摺動物を塗布した集電材からなる電極構造物 1 を挟み、バックアップローラ 42 に圧力装置 43 で圧力を付与して回転することにより、押圧摺動物を集電材に密着することができる。

以下、リチウムイオン 2 次電池の実施例を説明する。

(a) 正電極構造体の作製例（実施例 1）

粉状電極活物質である平均粒径 $5 \mu\text{m}$ の LiCoO_2 の 9.1 重量部と、粉状導電物質である平均粒径 $4 \mu\text{m}$ の黒鉛粉末 0.6 重量部を押圧摺動混練装置に投入し、20 分間押圧摺動した。次いで、イオン導電性ポリマー原料 (A1) 0.546 重量部とアセトニトリル 3.5 重量部を添加した。イオン導電性ポリマー原料 (A1) は混合物であり、その組成と混合比を表 1 に示す。

表 1

イオン導電性ポリマー原料 (A1)

物質名	混合比 (重量部)
三官能性 (プロピレングリコール・エチレングリコール) ランダム共重合体 サンニックス FA-103 (PO/EO=2/8, Mw=3,282, 三洋化成工業(株)製)	8.36
二官能性ポリオール 1,4-ブタンジオール	0.34
エチレンシアノヒドリン	1.27
反応触媒 NC-IM (三共エアプロダクツ(株)製)	0.03
合計	10

イオン導電性ポリマー原料 (A1) を添加した押圧摺動物は、押圧摺動混練装置内で5時間、押圧摺動した。押圧摺動物はペースト状を呈した。押圧摺動物にポリメリックMDI、MR-200 (NPU社製) 0.254重量部を加えて、押圧摺動混練装置内で5分間攪拌した。押圧摺動物を取り出し、厚さ20 μm のアルミニウム箔上に移して100 μm ギャップのドクターナイフアプリーケーターで流延塗布した。15分間室温で放置し、引き続き80°Cで1時間加熱した。得られた正電極の電極構造体の厚さは、80 μm であつた。なお、200 μm ギャップのドクターナイフアプリーケーターで流延塗布しても同様の効果が得られた。

(b) 正電極構造体の作製例 (実施例2)

粉状電極活物質である平均粒径5 μm の LiCoO_2 の9.0重量部、粉状導電物質であるケッチェンブラック0.6重量部及び平均粒径4 μm の黒鉛粉末0.2重量部を押圧摺動混練装置 (容積300 cc) に投入し、20分間押圧摺動した。次いで、イオン導電性ポリマー原料 (A1) を1.172重量部とアセトニトリル3.5重量部を添加した。これらの混合物は押圧摺動混練装置内で5時間押圧摺動した。押圧摺動物はペースト状を呈した。押圧摺動物にポリメリックMDI、MR-200 (NPU社製) 0.548重量部を加えて5分間押圧摺動した。押圧摺動物を取り出し、厚さ20 μm のアルミニウム箔上に移して100 μm ギャップのドクターナイフアプリーケーターで流延塗布した。15分間室温で放置し、引き続き80°Cで1時間加熱した。得られた電極の厚さは、80 μm であつた。なお、アセトニトリルを10.0重量部とし、250 μm ギャップのドクターナイフアプリーケーターで流延塗布しても同様の効果が得られた。

(c) 正電極構造体の作製例 (実施例3)

粉状電極活物質である平均粒径5 μm の LiCoO_2 の9.1重量部とイオン導電性ポリマー原料 (A1) を0.341重量部とアセトニトリル3.0重量部を押圧摺動混練装置 (容積300 cc) に投入し、7時間押圧摺動した。押圧摺動物はペースト状を呈した。次いで、ポリメリックMDI、MR-200 (NPU社製) 0.159重量部を加えて5分間押圧摺動した。押圧摺動物を取り出し、厚さ20 μm のアルミニウム箔上に移して100 μm ギャップのドクターナイフアプリーケ

ーターで流延塗布した。15分間室温で放置し、引き続き80℃で1時間加熱した。得られた電極の厚さは、80μmであった。なお、200μmギャップのドクターナイフアプリーケーターで流延塗布しても同様の効果が得られた。

(d) 正電極構造体の作製例（実施例4）

粉状電極活物質である平均粒径5μmのLiCoO₂の9.1重量部と粉状導電物質である平均粒径4μmの黒鉛粉末0.6重量部を押圧摺動混練装置（容積300cc）に投入し、20分間押圧摺動した。次いで、イオン導電性ポリマー原料（A2）を2.0重量部とアセトニトリル3.0重量部を添加した。イオン導電性ポリマー原料（A2）は混合物であり、その組成と混合比を表2に示す。なお、表2においてトリメチロールプロパントリメタクリレートに代わってポリエチレングリコールジメタクリレート（分子量536）を使用しても同様の効果が得られた。

表2

イオン導電性ポリマー原料（A2）

物質名	混合比（重量部）
シアノエチル化・ジヒドロキシプロピル化ポリビニルアルコール	0.625
メトキシポリエチレングリコールメタクリレート（分子量468）	3.125
トリメチロールプロパントリメタクリレート	6.25
合計	10

イオン導電性ポリマー原料（A2）を添加した押圧摺動物は押圧摺動混練装置（容積300cc）内で5時間押圧摺動した。押圧摺動物はペースト状を呈した。押圧摺動物に2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）0.01重量部をエチレンカーボネート（EC）／ジエチレンカーボネート（DEC）＝（1／1）volの液体電解質を0.5重量部に溶解した溶液を添加し、さらに5分間押圧摺動した。押圧摺動物を取り出し、厚さ20μmのアルミニウム箔上に移して100μmギャップのドクターナイフアプリーケーターで流延塗布した。15分間室温で放置し、引き続き80℃で3時間加熱した。得られた電極の厚さは、80μmであった。なお、イオン導電性ポリマー原料（A2）を0.5重量部とし、2,2'-ア

ゾビス（2，4－ジメチルバレロニトリル）を0.003重量部とし、200 μ mギャップのドクターナイフアプリーケーターで流延塗布しても同様の効果が得られた。

(e) 負電極構造体の作製例（実施例5）

粉状電極活物質である平均粒径5 μ mの黒鉛粉末9.1重量部とイオン導電性ポリマー原料（A1）を0.341重量部とアセトニトリル3.0重量部を押圧撹動混練装置（容積300cc）に投入し、7時間押圧撹動した。押圧撹動物はペースト状を呈した。次いで、ポリメリックMDI、MR-200（NPU社製）0.159重量部を加えて5分間押圧撹動した。押圧撹動物を取り出し、厚さ20 μ mの銅箔上に移して100 μ mギャップのドクターナイフアプリーケーターで流延塗布した。15分間室温で放置し、引き続き80℃で1時間加熱した。得られた電極の厚さは、80 μ mであった。なお、アセトニトリルを10.0重量部とし、250 μ mギャップのドクターナイフアプリーケーターで流延塗布しても同様の効果が得られた。

(f) 負電極構造体の作製例（実施例6）

粉状電極活物質である平均粒径5 μ mの黒鉛粉末9.1重量部とイオン導電性ポリマー原料（A2）を0.2重量部とアセトニトリル3.0重量部を押圧撹動混練装置（容積300cc）に投入し、5時間押圧撹動した。押圧撹動物はペースト状を呈した。押圧撹動物に2，2'－アゾビス（2，4－ジメチルバレロニトリル）0.01重量部をエチレンカーボネート（EC）／ジエチレンカーボネート（DEC）が容量比で1：1の液体電解質を0.5重量部に溶解した溶液を添加し、さらに5分間押圧撹動した。押圧撹動物を取り出し、厚さ20 μ mの銅箔上に移して100 μ mギャップのドクターナイフアプリーケーターで流延塗布した。15分間室温で放置し、引き続き80℃で3時間加熱した。得られた電極の厚さは、80 μ mであった。なお、イオン導電性ポリマー原料（A2）を0.8重量部とし、アセトニトリルを10.0重量部とし、2，2'－アゾビス（2，4－ジメチルバレロニトリル）を0.004重量部とし、250 μ mギャップのドクターナイフアプリーケーターで流延塗布しても同様の効果が得られた。

(g) 電極構造体の分析

図10に何も処理していない平均粒径 $5\mu\text{m}$ の LiCoO_2 の電子顕微鏡写真であり、5000倍に拡大されたものを示す。図10では LiCoO_2 の結合粒の角部が角張って明瞭に映し出されている。図11の電子顕微鏡写真は、実施例3で得られた正電極構造体の電子顕微鏡写真であり、5000倍に拡大されたものである。図11では LiCoO_2 の結合粒の角がなだらかであり、皮膜で覆われているように映し出されている。このように、図10の LiCoO_2 と比較すると、図11の LiCoO_2 粒子はイオン導電性ポリマーの皮膜で均一に覆われていることが判る。

また、図12は、実施例3で得られた正電極構造体の表面をエレクトロプローブ・マイクロアナライザー (Shimadzu, EPMA-8705 Electron probe micro analyzer) を用いて測定した2次電子画像である。図12の粒子は、角部がなめらかで被覆で覆われているように映し出されている。

(h) 正電極構造体の比較例 (比較例1)

粉状電極活物質である平均粒径 $5\mu\text{m}$ の LiCoO_2 の9.0重量部、粉状導電物質であるケッチェンブラック0.8重量部及び平均粒径 $4\mu\text{m}$ の黒鉛粉末0.2重量部に、高分子バインダーとして、イオン導電性を有しないポリビニリデンフルオライド (PVDF) を0.5重量部が溶解したn-メチルピロリドン11.5重量部を通常のブレードミキサーで混合した。8時間混合した後、混合物を取り出し、厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔上に移して $100\mu\text{m}$ ギャップのドクターナイフアプリケーションで流延塗布した。その後、加熱してn-メチルピロリドンを蒸発させた。得られた電極の厚さは、 $80\mu\text{m}$ であつた。なお、n-メチルピロリドンを5.0重量部とし、 $200\mu\text{m}$ ギャップのドクターナイフアプリケーションで流延塗布しても、変わりはなかった。

(i) 負電極構造体の比較例 (比較例2)

粉状電極活物質である平均粒径 $4\mu\text{m}$ の黒鉛粉末9.5重量部に、高分子バインダーとして、イオン導電性を有しないポリビニリデンフルオライド (PVDF) を0.5重量部が溶解したn-メチルピロリドン25.5重量部を通常のブレードミキサーで混合した。8時間混合した後、混合物を取り出し、厚さ $20\mu\text{m}$ の銅箔上

に移して100 μm ギャップのドクターナイフアプリーケーターで流延塗布した。その後、加熱してn-メチルピロリドンを経発させた。得られた電極の厚さは、80 μm であつた。なお、ポリビニリデンフルオライド(PVDF)を1.0重量部が溶解したn-メチルピロリドンを10.0重量部とし、250 μm ギャップのドクターナイフアプリーケーターで流延塗布しても、変わりはなかつた。

(j) 充放電試験

実施例および比較例で作製した正電極構造体を用いて、リチウムイオン2次電池の試験電池を作製した。正電極、負電極共に電極面積4 cm^2 に切り出した。正電極と負電極間に全固体高分子電解質(全ポリマー)、高分子グル電解質(ポリマーゲル)、液体電解質(液体)とセパレーターを挟み込んで、試験電池とした。それぞれの電解質に含まれるリチウム塩(支持電解塩)の濃度は1Mとなるようにした。この電池を電極面積1 cm^2 当たり、0.3mAで4.1Vまで充電し、15分の休止の後、0.3mA/ cm^2 で2.7Vまで放電した。この充放電サイクルが2回達成できた組み合わせを充放電可能とみなし、表3に示した。表4に表3に記載した電解質の内容を示す。なお、表4において、電解質の厚さをAP1~AP4で20 μm にし、PG1~PG2で30 μm にしても、同様の効果が得られた。

表 3

充放電試験結果

N o	正極	負極	電解質	充放電試験
1	実施例1	実施例5	AP1	可能
2	実施例1	実施例5	AP2	可能
3	実施例1	実施例5	AP3	可能
4	実施例1	実施例5	AP4	可能
5	実施例1	実施例5	PG1	可能
6	実施例1	実施例5	PG2	可能
7	実施例1	実施例5	L1	可能
8	実施例2	実施例5	AP3	可能
9	実施例2	実施例6	PG2	可能
10	実施例4	実施例5	AP3	可能
11	実施例4	実施例6	PG2	可能
12	比較例1	比較例2	AP1	充放電できず
13	比較例1	比較例2	AP2	充放電できず
14	比較例1	比較例2	AP3	充放電できず
15	比較例1	比較例2	AP4	充放電できず
16	比較例1	比較例2	PG1	充放電できず
17	比較例1	比較例2	PG2	充放電できず
18	比較例1	比較例2	L1	可能

表 4

試験に使用した電解質

記号	種別	組成物	厚さ
AP1	全ポリマー	シアノエチル化ジヒドロキシプロピルセルロース (例えば特開平8-225626記載)	100 μm
AP2	全ポリマー	シアノエチル化ジヒドロキシプロピルセルロースとメタクリルポリマー三次元架橋体 (例えば特開平8-225626記載)	100 μm
AP3	全ポリマー	高粘着性ポリウレタン系電解質 (例えば特願平11-78085記載)	100 μm
AP4	全ポリマー	シアノエチル化・ジヒドロキシプロピル化ポリビニルアルコール (例えば特願平11-78086記載)	100 μm
PG1	ポリマーゲル	エチレンカーボネート(EC)/ジエチレンカーボネート(DCE)=(1/1) vol の液体電解質を50%含有するシアノエチル化・ジヒドロキシプロピル化ポリビニルアルコールとメタクリルポリマー三次元架橋体 (例えば特願平11-78087記載)	100 μm
PG2	ポリマーゲル	エチレンカーボネート(EC)/ジエチレンカーボネート(DCE)=(1/1) vol の液体電解質を50%含有する高粘着性ポリウレタン系電解質 (例えば特願平11-78085記載)	100 μm
L1	液体	エチレンカーボネート(EC)/ジエチレンカーボネート(DCE)=(1/1) vol 溶液をポリエチレン製セパレーターに含浸	23 μm

実施例と比較例の充放電試験において、本発明の正電極と負電極を使用した試験電池は充放電試験が可能であったが、比較例の電極を使用し、固体又はゲル状の電解質を使用した試験電池では、充放電はできず、液体の電解質を使用した試験電池で充放電ができた。

以下、電気二重層キャパシタの実施例を説明する。

(a) キャパシタの電極構造体の実施例

キャパシタ用電極を製造するには、粉状電極物質としてフェノール由来活性炭（関西化学（株）製）に粉状の導電物質としてカーボンプラックを添加し、混合器を用いて、乾式混合を行った。その後、バインダーとしてポリマーA1を添加し混合を行った。更に、溶剤としてNMP（Nメチルピロリドン）を加えて混合を行った。混合した後、ドクターナイフアプリーケーターにより集電体に塗布し、乾燥させた。電極の厚さは75 μ であった。

産業上の利用可能性

- (a) 本発明は、イオンとの電気の電動効率の良い電極を得ることができる。
- (b) また、本発明は、安全性の高い電極を得ることができる。
- (c) また、本発明は、安全性の高い2次電池を得ることができる。
- (d) また、本発明は、安全性の高い電気二重層キャパシタを得ることができる。
- (e) さらに、本発明は、電解液を使用しない2次電池又は蓄電器を得ることができる。
- (f) さらに、本発明は、電解液を使用しない電気二重層キャパシタを得ることができる。

請求の範囲

1. イオンが電極間を移動する電気部品の電極構造体において、イオン導電性ポリマーで被着した粉状電極活物質又は粉状高表面積材料を集電材に付着したことを特徴とする電極構造体。

2. 請求の範囲第1項に記載の電極構造体において、イオン導電性ポリマーで被着した粉状電極活物質又は粉状高表面積材料に粉状導電物質を混合して集電材に付着したことを特徴とする電極構造体。

3. イオン導電性ポリマーで被着した粉状電極活物質を付着した集電材からなる正電極構造体と負電極構造体と、

正電極構造体と負電極構造体の間に配置されたイオン導電性物質とを備えた2次電池。

4. 請求の範囲第3項に記載の2次電池において、

イオン導電性物質は、イオン導電性ポリマーであることを特徴とする2次電池。

5. 請求の範囲第3項に記載の2次電池において、

イオン導電性物質は、電解液であり、

電解液中にセパレータを配置することを特徴とする2次電池。

6. イオンが電極間を移動する電気部品の電極構造体の製造方法において、少なくともイオン導電性ポリマー或いはイオン導電性ポリマー原料と、粉状電極活物質又は粉状高表面積材料との混合物を押圧摺動して、粉状電極活物質又は粉状高表面積材料をイオン導電性ポリマーで被着し、集電材に塗布して形成することを特徴とする電極構造体の製造方法。

7. 請求の範囲第6項に記載の電極構造体の製造方法において、

混合物と溶媒とを押圧摺動して、ペースト状にすることを特徴とする電極構造体の製造方法。

8. イオンが電極間を移動する2次電池の製造方法において、少なくともイオン導電性ポリマーと粉状電極活物質との混合物を押圧摺動して、粉状電極活物質をイオン導電性ポリマーで被着し、集電材に塗布した正電極構造体と負電極構造体の間にイオン導電性物質を配置することを特徴とする2次電池の製造方法。

9. 請求の範囲第8項に記載の2次電池の製造方法において、

イオン導電性物質は、イオン導電性ポリマーとすることを特徴とする２次電池の製造方法。

１０． 請求の範囲第８項に記載の２次電池の製造方法において、イオン導電性物質は、電解液とし、電解液中にセパレータを配置することを特徴とする２次電池の製造方法。

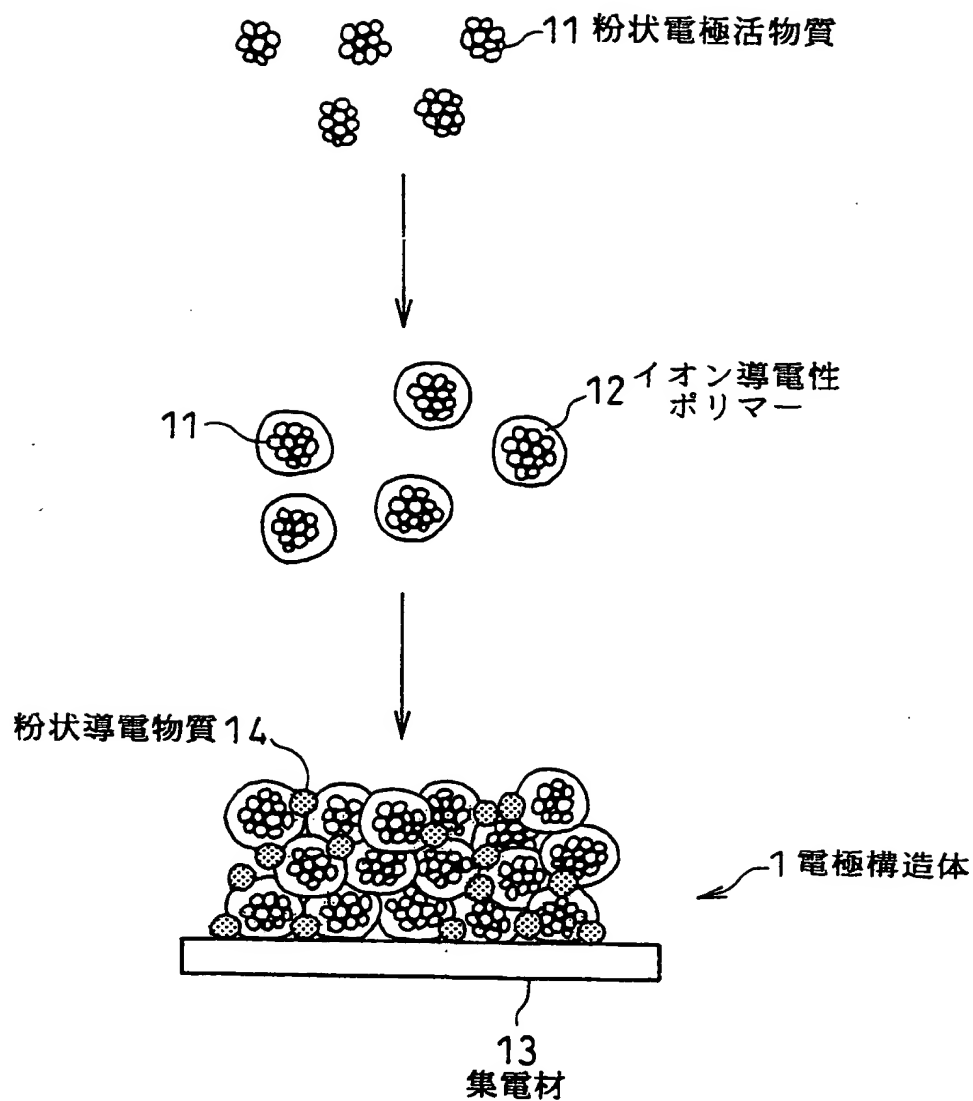
１１． イオン導電性ポリマーで被着した粉状高表面積材料を付着した集電材からなる電極構造体と、

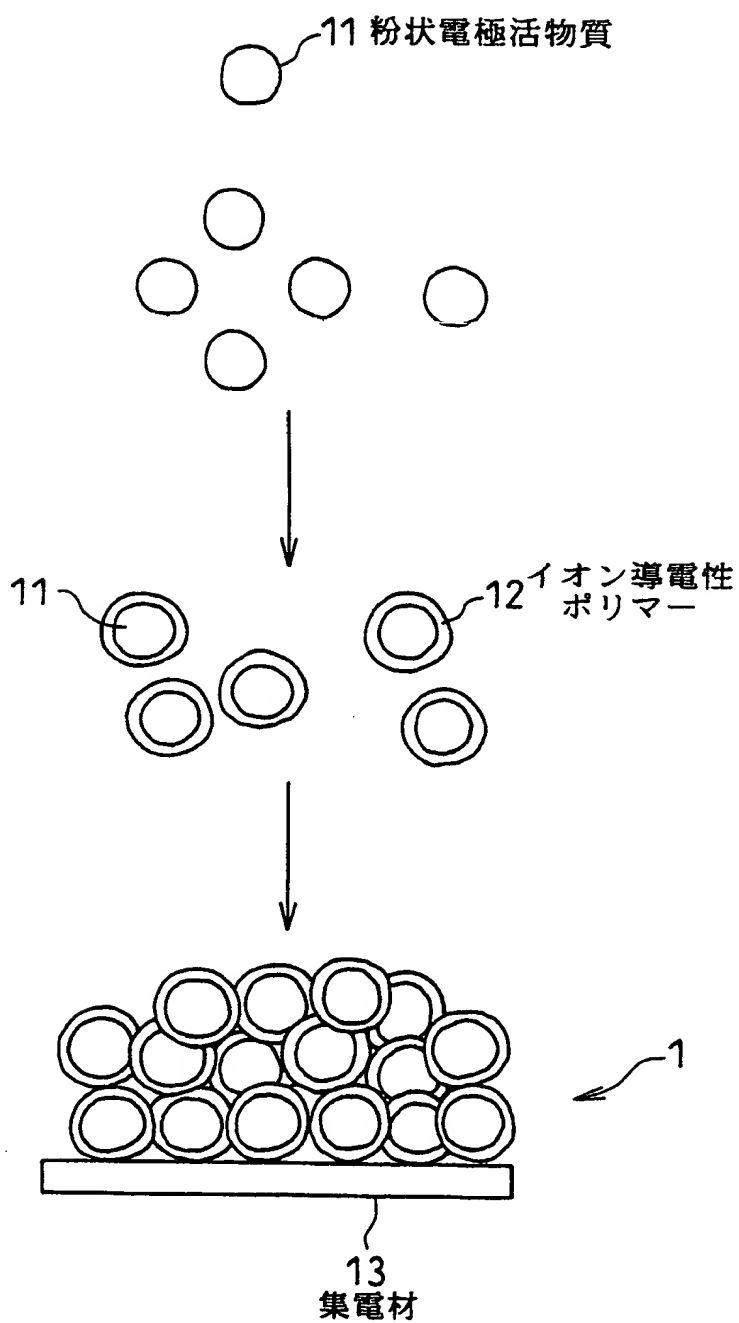
電極構造体の間に配置されたイオン導電性物質とを備えた電気二重層キャパシタ。

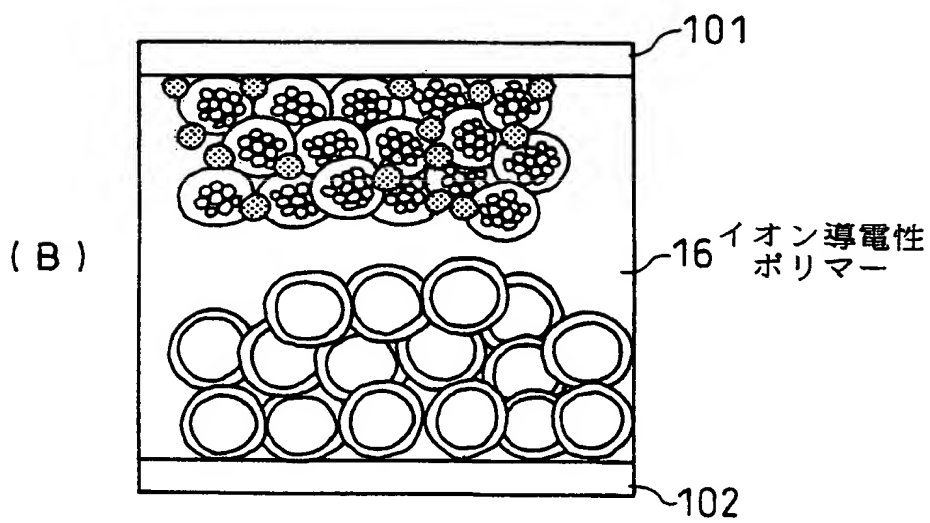
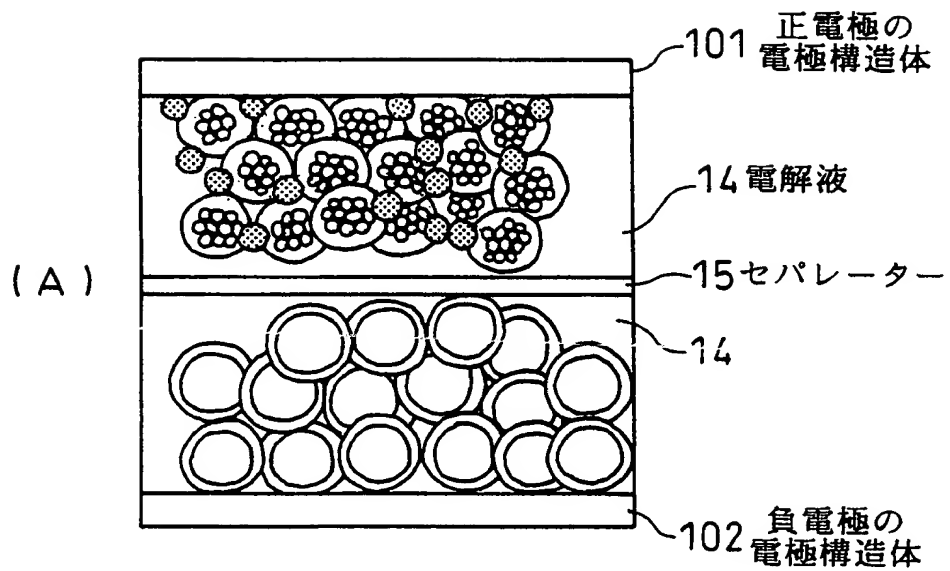
１２． 請求の範囲第１１項に記載の電気二重層キャパシタにおいて、イオン導電性物質は、電解液とし、電解液中にセパレータを配置することを特徴とすることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

１３． 請求の範囲第１１項に記載の電気二重層キャパシタにおいて、イオン導電性物質は、イオン導電性ポリマーとすることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

図 1







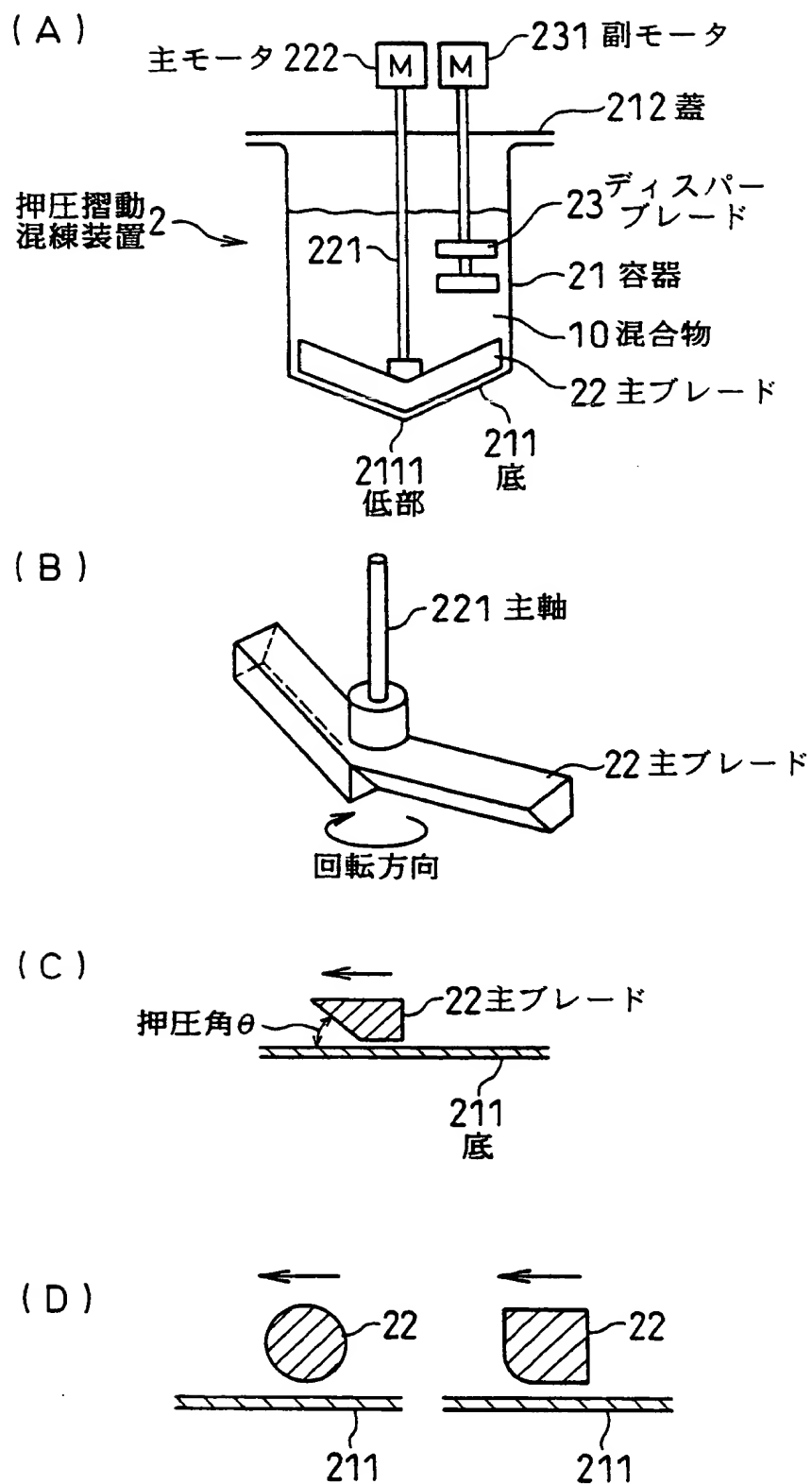
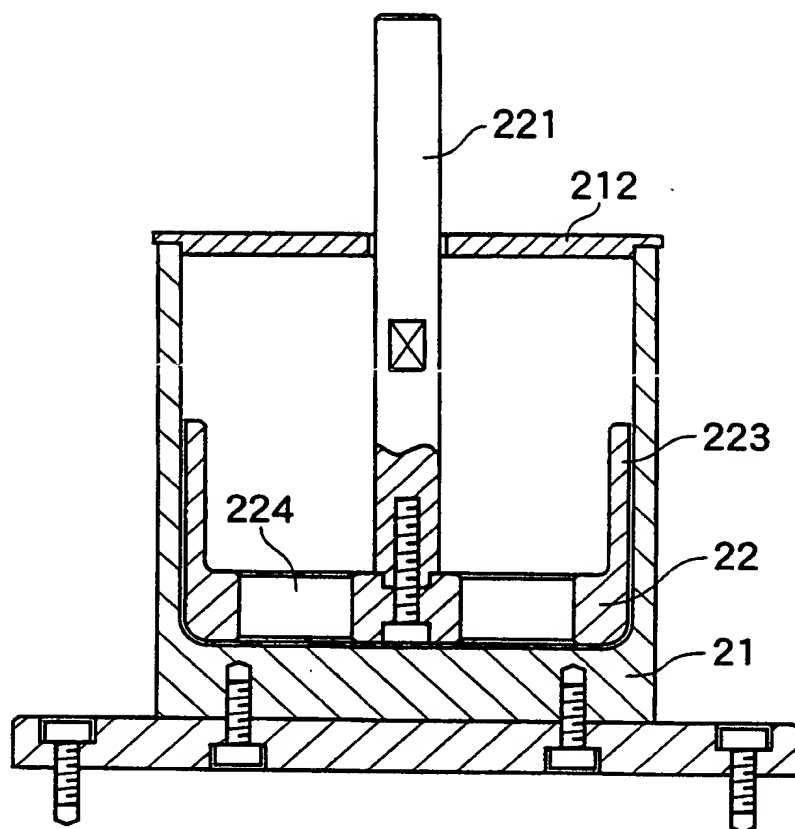


図5

(A)



(B)

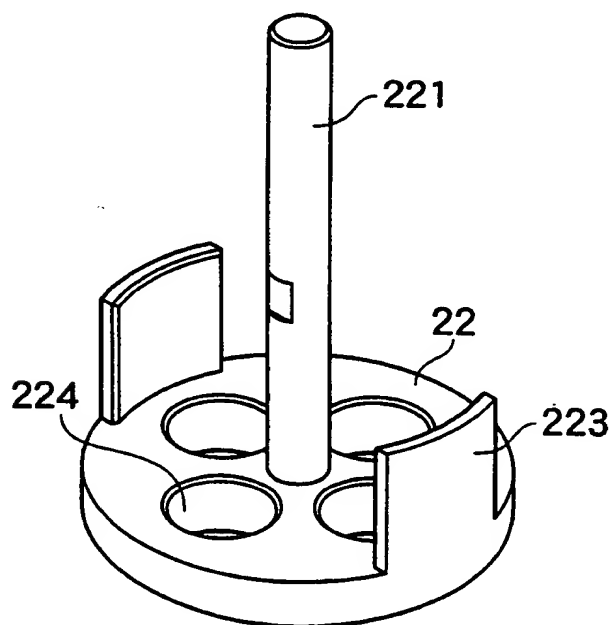
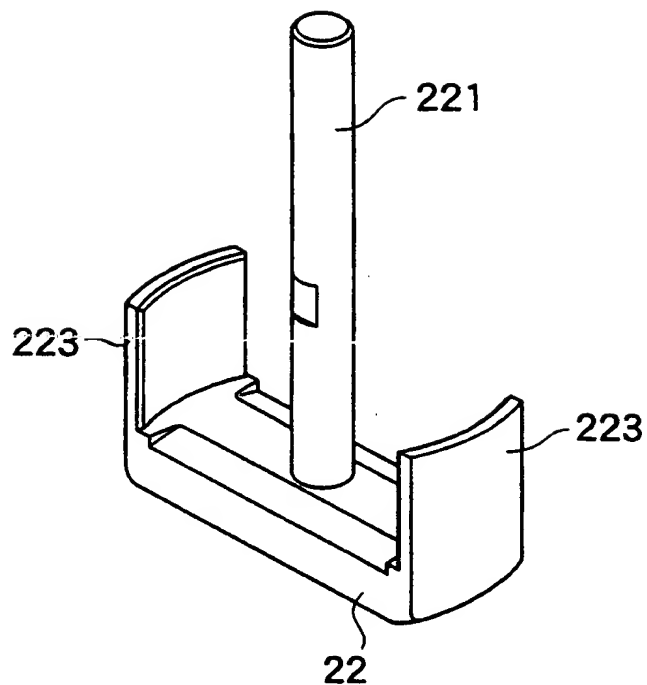
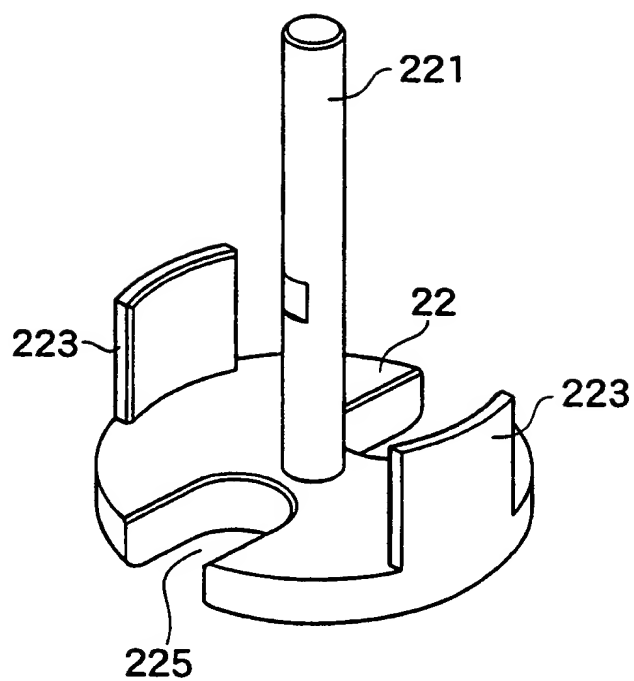


図6

(A)



(B)



(C)

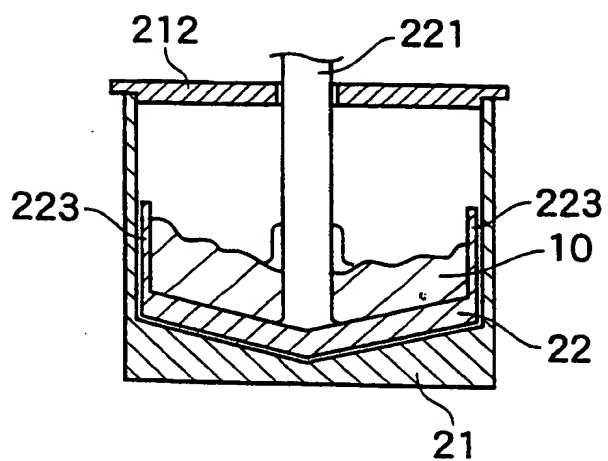
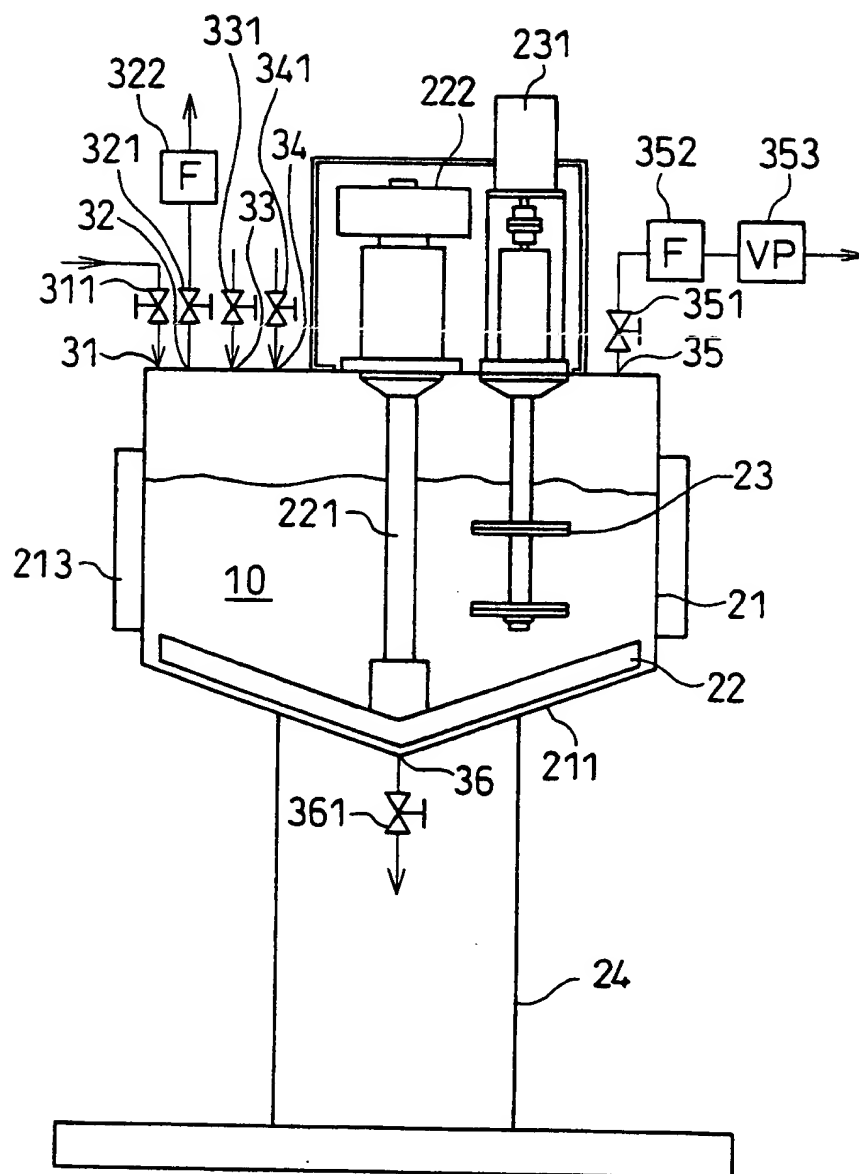
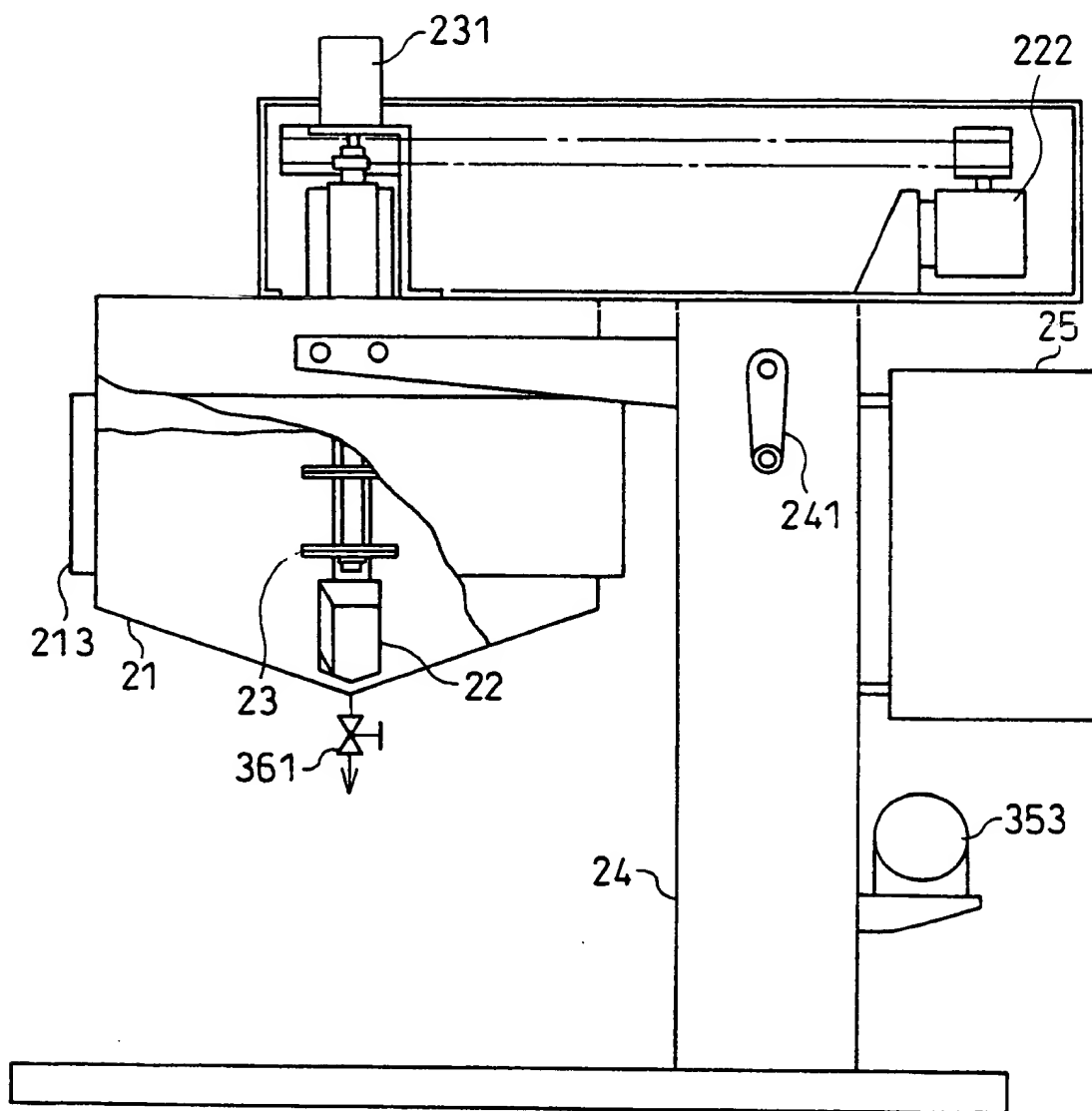
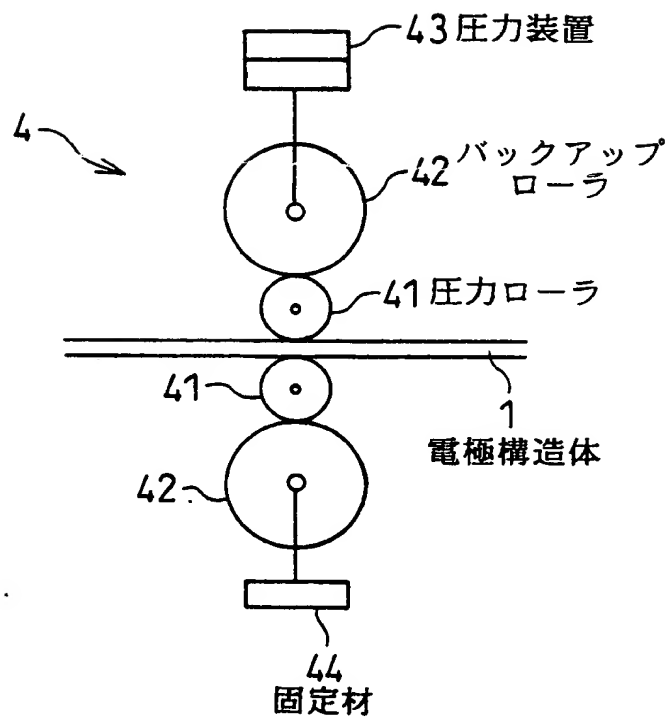


図7

7/15







10/15

図 10



11 / 15

図 11



12 / 15

図 12

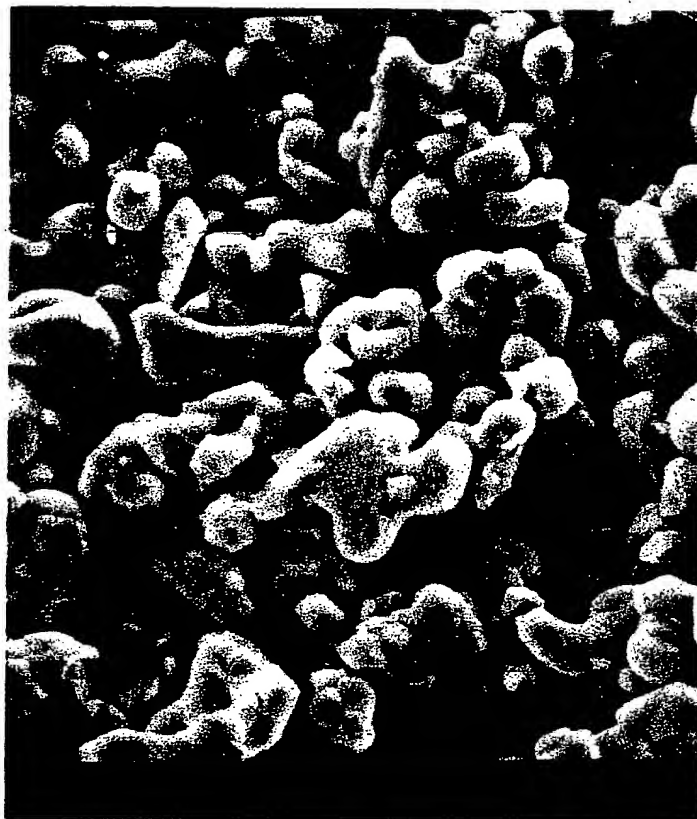


図13

13/15

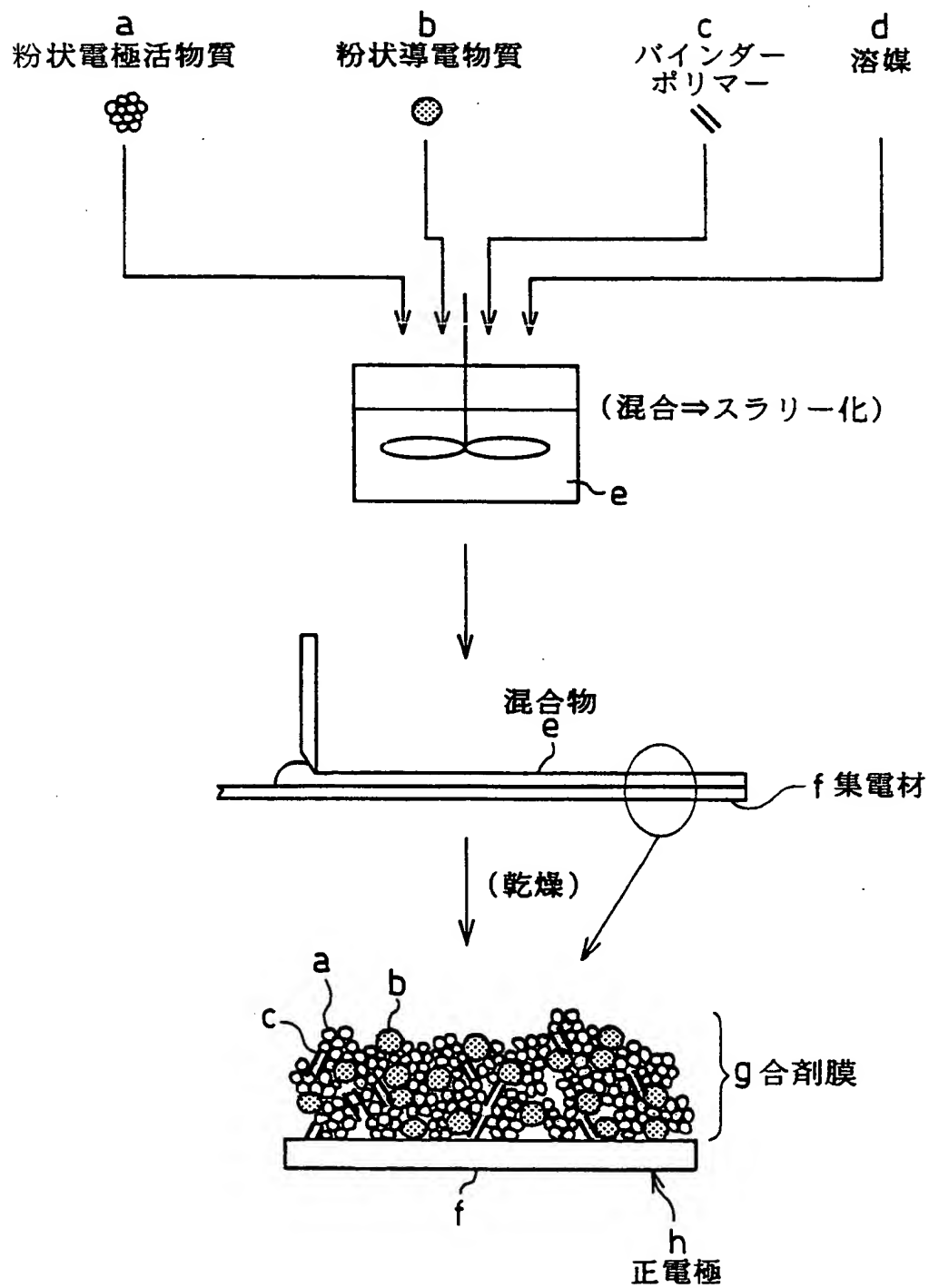


図14

14/15

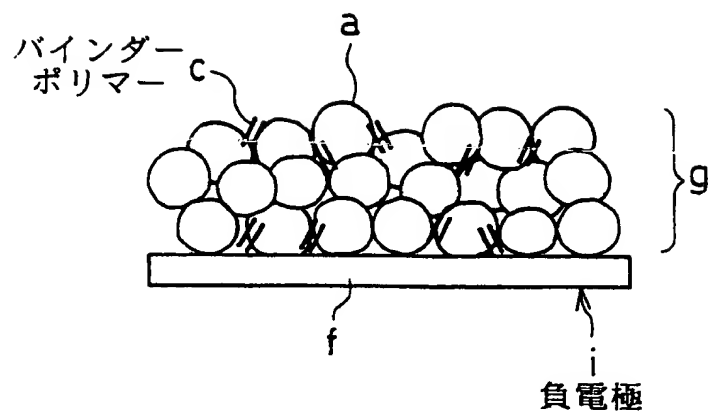
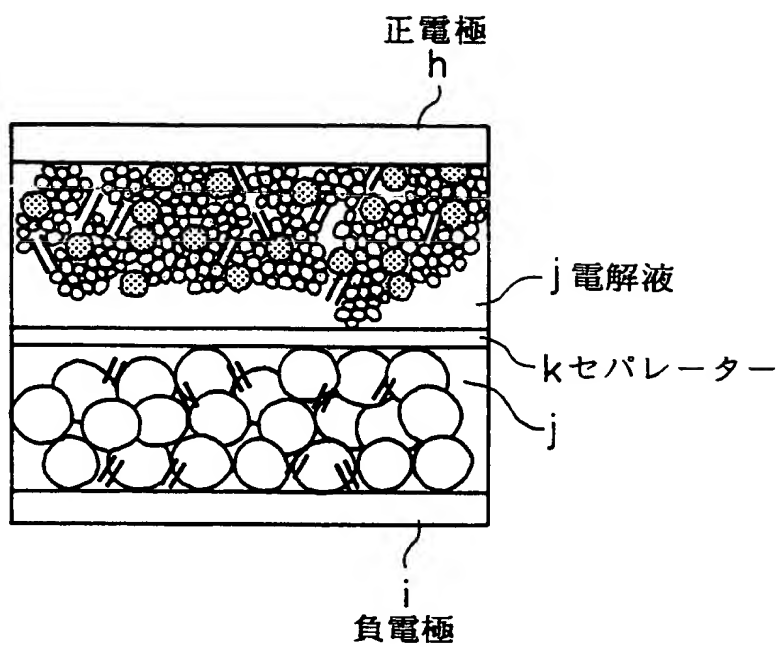


図15

15/15



国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第40、41条)
[PCT 18 条、PCT 規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 991-034	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO0/05396	国際出願日 (日.月.年) 11.08.00	優先日 (日.月.年) 12.08.99
出願人(氏名又は名称) 日清紡績株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT 18 条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第 I 欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第 II 欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第 III 欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT 規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 1 図とする。 ☒ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M 4/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M 4/00-4/04, 4/60, 10/40, H01G 9/058.

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2000年
 日本国登録実用新案公報 1994-2000年
 日本国実用新案登録公報 1994-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP, 8-287951, A (株式会社リコー), 1.11月.1996 (01.11.96), 【0004】, 【0005】, 【0009】 及び 【0018】 段落 (ファミリーなし)	1-10 11-13
EX	JP, 11-329415, A (九州電力株式会社), 30.11月.1 999 (30.11.99), 【0021】, 【0023】, 【002 6】 及び 【0036】 段落 (ファミリーなし)	1-8, 10
X	JP, 7-235328, A (松下電器産業株式会社), 5.9月.19 95 (05.09.95), 【0017】 ~ 【0019】 及び 【003	1-8, 10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07.11.00

国際調査報告の発送日

21.11.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

三宅 正之

4X

8939

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き) 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	4】段落 (ファミリーなし)	
X	J P, 5-275077, A (工業技術院院長), 22.10月.1993 (22.10.93), 【0013】, 【0014】 及び 【0024】 段落 (ファミリーなし)	1-8、10
Y	J P, 7-201676, A (日新電機株式会社), 4.8月.1995 (04.08.95), 【請求項1】 (ファミリーなし)	11-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/05396

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01M 4/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M 4/00-4/04, 4/60, 10/40, H01G 9/058

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1994-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 8-287951, A (Ricoh Company, Ltd.),	1-10
Y	01 November, 1996 (01.11.96), Par. Nos. [0004], [0005], [0009], [0018] (Family: none)	11-13
EX	JP, 11-329415, A (Kyushu Electric Power Co., Inc.), 30 November, 1999 (30.11.99), Par. Nos. [0021], [0023], [0026], [0036] (Family: none)	1-8, 10
X	JP, 7-235328, A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 05 September, 1995 (05.09.95), Par. Nos. [0017] to [0019], [0034] (Family: none)	1-8, 10
X	JP, 5-275077, A (Agency of Ind. Science & Technol.), 22 October, 1993 (22.10.93), Par. Nos. [0013], [0014], [0024] (Family: none)	1-8, 10
Y	JP, 7-201676, A (Nissin Electric Co., Ltd.), 04 August, 1995 (04.08.95), Claim 1 (Family: none)	11-13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
07 November, 2000 (07.11.00)

Date of mailing of the international search report
21 November, 2000 (21.11.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. H01M 4/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. H01M 4/00-4/04, 4/60, 10/40, H01G 9/058

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2000年
 日本国登録実用新案公報 1994-2000年
 日本国実用新案登録公報 1994-2000年

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP, 8-287951, A (株式会社リコー), 1.11月.1996 (01.11.96), 【0004】, 【0005】, 【0009】 及び 【0018】 段落 (ファミリーなし)	1-10 11-13
EX	JP, 11-329415, A (九州電力株式会社), 30.11月.1 999 (30.11.99), 【0021】, 【0023】, 【002 6】 及び 【0036】 段落 (ファミリーなし)	1-8, 10
X	JP, 7-235328, A (松下電器産業株式会社), 5.9月.19 95 (05.09.95), 【0017】 ~ 【0019】 及び 【003	1-8, 10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07.11.00

国際調査報告の発送日

21.11.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

三宅 正之 印

4X 8939

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	4] 段落 (ファミリーなし)	
X	J P, 5-275077, A (工業技術院院長), 22.10月.1993 (22.10.93), 【0013】, 【0014】 及び 【0024】 段落 (ファミリーなし)	1-8、10
Y	J P, 7-201676, A (日新電機株式会社), 4.8月.1995 (04.08.95), 【請求項1】 (ファミリーなし)	11-13